第29卷 第9期
2015 年 9 月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 9
September 2015

一步法热分解制备染料敏化太阳能电池Pt对电极*

李思倩 黄 杰 谢 剑 张 军 叶 葱 王 浩

(湖北大学有机化工新材料湖北省协同创新中心 物理与电子科学学院 武汉 430062)

摘 要 用旋涂热分解前驱H_2PtCl_6•$6H_2O$溶液制备Pt/FTO对电极, 研究了旋涂退火次数对Pt/FTO对电极的载铂量、透光率和组装的染料敏化太阳能电池光电性能的影响。结果表明, 用5次旋涂退火的对电极组装的电池具有最佳的能量转换效率(6.78%), 高于用传统的磁控溅射对电极组装的电池。基于在最佳光电性能情况下对电极的旋涂次数和载Pt量, 进一步优化H_2PtCl_6·$6H_2O$前驱液的浓度和使用体积。采用一步滴涂退火处理, 得到了具有高透光性、低载Pt量和高的组装电池效率的Pt/FTO对电极。用此一步法制备的Pt/FTO对电极, 组装成的电池能量转换效率达到6.92%。

关键词 材料合成与加工工艺, TiO_2纳米管阵列, Pt对电极, 染料敏化太阳能电池, 热分解, 光电性能

分类号 TG146 文章编号 1005-3093(2015)09-0656-07

High Efficient Pt Counter Electrode Prepared by One-step Thermal Decomposition for Dye-sensitized Solar Cell

LI Siqian HUANG Jie XIE Jian ZHANG Jun YE Cong** WANG Hao

(Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China Nos. 11374090 & 51372075.

Manuscript received October 8, 2014; in revised form November 13, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (027)88663390, E-mail: yecong@issp.ac.cn

ABSTRACT The Pt counter electrode was prepared on fluorine-doped tin oxide (FTO) glass by spin-coating and then thermal-decomposition of the precursor of H_2PtCl_6·$6H_2O$. The influence of the number of spin coating-annealing treatment on the amount of deposited platinum and light transmittance for the electrode, as well as the photovoltaic performance of dye sensitized solar cells assembled with the counter electrode was investigated. It was found that the optimal power conversion efficiency of 6.78% was obtained for cells assembled with Pt/FTO counter electrode after five spin coating-annealing treatments, which was higher than that of the cell assembled with the traditional counter electrode prepared by magnetron sputtering technique. Thereafter, the required concentration and volume of H_2PtCl_6·$6H_2O$ precursor for the process could be further optimized in terms of the optimal number of spin coating-annealing and the amount of deposited platinum on the FTO glass counter electrode to ensure the best power conversion efficiency of dye sensitized solar cells. Furthermore, a novel Pt/FTO counter electrode was prepared by a one-step drop coating-annealing process, which exhibited high transmittance and low deposited platinum and then the power conversion efficiency could reach to 6.92% for cells assembled with such Pt/FTO counter electrode.

KEY WORDS synthesizing and processing technics, TiO_2 nanotube arrays, Pt counter electrode, dye-sensitized solar cell, thermal decomposition, photovoltaic performance

染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cell, DSSC), 是一种模仿光合作用原理的薄膜太阳能电池。自1991年Grätzel[1]首次将氧化钛纳米晶多孔膜用于染料敏化太阳能电池以来, DSSC因其低成本、结构与工艺简单、较高的光电转换效率、生产过程无污染等优点受到了人们的极大关注。在染料敏化太阳能电池中, 染料敏化剂吸收光子后由基态跃迁到激发态产生光生电子, 光生电子高速注入到纳米多孔半导体材料(如TiO_2)并在多孔膜中传输, 通过外电路到达对电极, 而氧化态染料被电解液中的I^-还

* 国家自然科学基金11374090, 51372075资助项目。
2014年10月8日收到初稿; 2014年11月13日收到修改稿。
本文联系人: 叶 葱

原后再生, 而还原产物I_3^-扩散到对电极被还原, 从而完成整个循环[2, 3]。对电极材料收集从光阳极经外电路传输过来的电子, 并将电子传递给电解液中的电子受体I_3^-, 还能催化电解液中氧化还原对(I^-/I_3^-)的反应速率, 提高载流子的收集效率。

常用的对电极材料是Pt, 而Pt是储量有限的贵金属, 因此, 人们试图用C[4]、TiC、WO_2[5]、VN[6]等较廉价的材料取代贵金属Pt作为对电极材料。但是到目前为止, 催化活性最好的依然是Pt, 并且一定厚度的金属Pt还能形成镜面, 将未被吸收的太阳光反射回来, 实现对光的二次利用, 提高太阳能电池光电转换效率[7]。因此, 为了提高电池能量转换效率、节约成本和简化工艺, 用较简单的工艺制备高效、低载铂量的Pt对电极是当务之急。一些研究小组用较简单的方法制备具有低载Pt量的对电极, 已经取得了较好的成果。Lin [8]和He[9]等用无电沉积方法制备Pt对电极, 其电阻与传统溅射Pt对电极相当或更低(1.92 $\Omega\cdot cm^2$), 而Pt消耗量明显降低, 且具有更高的催化活性。Bach小组[10]用电沉积方法制备出电阻率较小、透光率高于80%的透明Pt对电极, 在基于金属基底的柔性电池方面具有广阔的应用前景; Xiao等[11]用真空热分解含H_2PtCl_6的前驱体在温度100℃即制备出高催化活性、低电阻、透光率达70%的Pt柔性对电极, 组装的电池效率与同等条件下基于FTO导电玻璃组装的电池效率相当。马廷丽小组[12]用$NaBH_4$还原H_2PtCl_6在室温下合成Pt墨液, 用浸涂法在130℃即制备出透光率为75%的基于柔性ITO-PEN衬底的对电极, 以氧化钛纳米晶作为光阳极组装的电池效率在太阳光下达到5.18%。但是, 关于在保证电池效率的前提下尽可能的简化制备流程的研究, 目前依然很少。

本文将一定质量分数的$H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$的水溶液作为母液, 加入适量的粘合剂后在FTO衬底上旋涂并结合退火热分解$H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$溶液制备Pt对电极, 在考察不同旋涂退火次数下对电极组装DSSC光电性能的基础上进一步优化母液中Pt的浓度, 采用一步滴涂退火处理制备光电转化性能优异的Pt对电极。

1 实验方法

1.1 Pt/FTO对电极的制备

反应浆料的制备: 将一定量由5 g/L $H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$与0.12 g/L的乙基纤维素混合而成的水溶液与松油醇按照体积比10∶3的比例混合, 然后以每2 mL混合液添加1 g OP乳化剂的比例在室温下混合并超声, 制备出反应浆料。将导电基底FTO分别采用去离子水, 丙酮, 酒精, 去离子水超声清洗10 min, 然后用吹风机吹干。用KW-4A台式匀胶机将反应液涂覆在清洁的FTO导电面, 低速800 r/min、高速1300 r/min, 旋涂成膜。然后将其在450℃条件下退火15 min。重复上述旋涂和退火操作并控制循环操作次数, 得到有不同载铂量的对电极样品。

对于用一步法制备的Pt对电极, 所用$H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$的水溶液的浓度根据优化后的载Pt量有所提高, 并且直接滴涂溶液到FTO衬底, 在450℃退火处理15 min。

1.2 光阳极的制备和染料敏化电池的组装

光阳极采用实验室制备的氧化钛纳米管阵列, 光阳极的制备、剥离、电池组装等参见文献[13, 14]。其过程为: 用电化学阳极氧化法制备出整齐均匀的TiO_2纳米管阵列, 将阳极氧化18 h的TiO_2纳米管阵列采用30%双氧水剥离, 清洗后用自制的TiO_2胶体粘附到FTO玻璃上, 在500℃退火处理3 h以形成结晶态的氧化钛纳米管阵列。将转移到FTO衬底的TiO_2纳米管阵列在制备好的0.04 mol/L $TiCl_4$的水溶液中浸泡30 min处理[13]并在500ºC退火1 h, 然后将光阳极在浓度为3×10^{-4} mol/L的N719染料中浸泡24 h, 其中溶剂为乙腈与叔丁醇1∶1混合。再将制备的TiO_2纳米管阵列/FTO光阳极与前面制备的对电极组装成三明治结构, 并注入适量的电解液组装成染料敏化太阳能电池。其中电解液由0.05 mol/L LiI, 0.05 mol/L I_2, 0.6 mol/L PMII (1-丁基-1-甲基咪唑碘盐), 0.5 mol/L 4-叔丁基吡啶(溶剂为乙腈和戊腈的混合物, 体积比为85∶15)组成。

1.3 样品表征

分别用BRUKER D8 X-射线衍射仪(XRD)、JSM-7100型扫描电子显微镜(SEM)分析和表征样品的结晶性能和微观结构, 用UV-3600紫外可见近红外分光光度计检测Pt对电极的光学性能, 用Newport Oriel太阳能电池I-V特性测试系统测试分析组装电池的光电性能。用后续滴涂法制备的Pt对电极, 在FTO衬底上的膜厚可能不均匀, 因而评估载Pt量的大小时取多次测试结果的平均值以减小误差。使用高精度的实验天平称量实验前后导电基底FTO的质量差, 以评估FTO基片上的载Pt量。

2 结果和讨论

2.1 Pt/FTO电极的结构和形貌

对一定质量分数的$H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$的水溶液进行高温处理, 制备出Pt对电极。$H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$是一种水溶性化合物, 在潮湿空气中110℃即部分分解,

150℃时开始生成金属Pt, 其反应方程式[12]为

$$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O \leftrightarrow PtCl_4 + 2HCl + 6H_2O \quad (1)$$

$$PtCl_4 \leftrightarrow PtCl_2 + Cl_2 \quad (2)$$

$$PtCl_2 \leftrightarrow Pt + Cl_2 \quad (3)$$

这3个方程均为可逆反应。在高温条件下反应向着正方向进行, 生成金属Pt颗粒。图1给出了所制得的Pt/FTO对电极的典型XRD谱。由于单次旋涂所能获得的薄膜较薄, 载Pt量很小, Pt对电极的峰强与FTO导电基底的对比不明显, 这里采用了旋涂9次的样品进行XRD检测。图1中除了FTO的特征峰出现外, 在扫描范围内面心立方结构的Pt(111)、(200)、(220)峰的衍射相继出现, 说明实验中$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$发生热分解后成功地生成了具有面心立方结构的Pt。这里Pt衍射峰的半高宽基本都较大, 说明采用这种方法制备得到的Pt颗粒膜的晶粒尺寸较小。使用Scherrer公式

$$D = \kappa\lambda / \beta\cos(\varphi) \quad (4)$$

估算其晶粒大小[15]。其中D为晶粒直径, κ为形状系数, β表示衍射峰的半高宽, λ为入射X射线波长, φ表示衍射角。这里近似用球型颗粒的形状系数, 即κ=0.89。根据(111)衍射峰计算出的晶粒直径D约为25.6 nm, 与后文SEM观察中测量的颗粒尺寸接近, 表明采用旋涂$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$溶液继以短时间的450℃退火能成功制备Pt对电极, 且对电极中Pt的颗粒度较小, 较小的颗粒具有更大的比表面积和催化活性, 更有利于电池性能的提升[16-19]。

用高精度的实验天平称量实验前后导电基底FTO的质量差来评估FTO基片上载Pt量的大小。结果表明, 用热分解法制备的Pt/FTO对电极在单次旋涂循环情况下的载Pt量约为28.57 μg/cm², 且每次旋涂所对应的载Pt量的增加也基本相当, 偏差小于7%。由于在退火过程中可能存在一部分有机物不能完全被去除, 同时退火过程中也可能会引入气氛中少量其它杂质, 这里估算的载Pt量应该要大于FTO基片上实际的载Pt量。

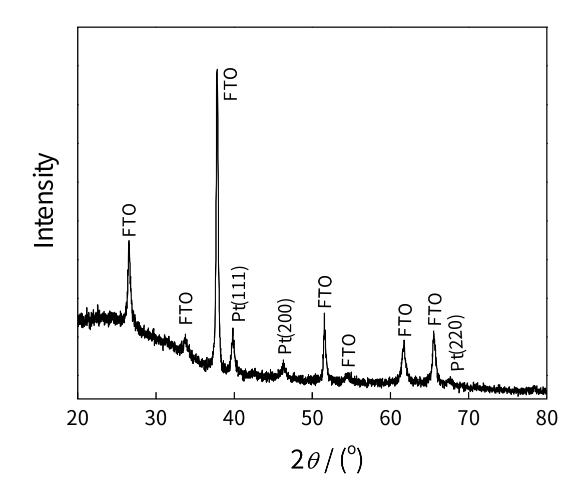


图1 Pt/FTO对电极的XRD谱

Fig.1 XRD spectrum of Pt counter electrode on FTO glass

图2给出了表面清洁的FTO导电衬底和衬底上旋涂烧结不同次数$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$溶液得到的Pt/FTO对电极样品的SEM表面形貌。图2a对应纯FTO衬底的SEM形貌, 衬底上的颗粒大多具有不规则形状, 且颗粒大小分散性较大, 在30−230 nm; 图2b对应1次旋涂烧结的Pt/FTO样品, 在原FTO的衬底上覆盖了一层由小颗粒构成的薄膜, 其颗粒直径约为15 nm, 以不规则的形状团聚在一起, 且团聚体与团聚体之间还存在一定的间隙, 团聚体的边界与FTO衬底颗粒的边界形貌非常接近。由于1次旋涂的样品厚度较小, 在后续退火的过程中存在Pt的还原反应以及Cl_2气的挥发, 退火过程中Pt颗粒在FTO衬底上出现颗粒的表面仍能较均匀覆盖, 而在衬底的颗粒与颗粒边界处难以形成均匀覆盖, 从而出现了图2b所示的形貌。随着循环次数增加到3次, Pt的颗粒不断增多(图2c), 已经难以观察到Pt颗粒在衬底上形成的团聚体的清晰边界, 但仍可看到少量间隙; 进一步增加循环次数到5次(图2d), 衬底已基本被完全覆盖, 且表面能观察到清晰的衬度偏亮的球形Pt颗粒, 直径约为20 nm, 颗粒大小均匀。当循环次数增大到7次时, 随着衬底上载铂量的增多, 衬底上形成的Pt颗粒的直径略有增大, 平均粒径约为32 nm(图2e), 一些相邻的颗粒出现了连接现象, 这也可能是SEM观察到Pt颗粒粒径增大的原因之一。当循环次数到达9次时, 可以看到样品表面已经出现了Pt颗粒的团聚, Pt颗粒的边界较模糊(图2f)。其原因是, 随着循环旋涂的次数增多实验中使用的反应液增多, 反应液中的粘合剂在退火的过程中不能完全有效排除, 导致Pt颗粒出现团聚。这种对电极的团聚可能在组装成电池时不利于外电路电子的快速传输, 从而影响电池效率。

2.2 Pt/FTO对电极组装DSSC的光电性能

图3给出了Pt/FTO对电极的透光率随着循环旋涂次数的变化情况, 可见在400−800 nm波段的透过率都很高(50%以上), 覆盖了几乎整个可见光波段。N719染料具有最佳光吸收的位置在515 nm处[13, 14], 以此作为评估透光率的参考点。随着循环旋涂次数的增加Pt/FTO对电极的透光率从1次旋涂样品的80%依次减小到73%(3次), 70%(5次), 66%(7次), 最终下降到9次旋涂样品的59%。其原因是, 循环旋涂次数的增加导致沉积在导电基底FTO上的Pt颗

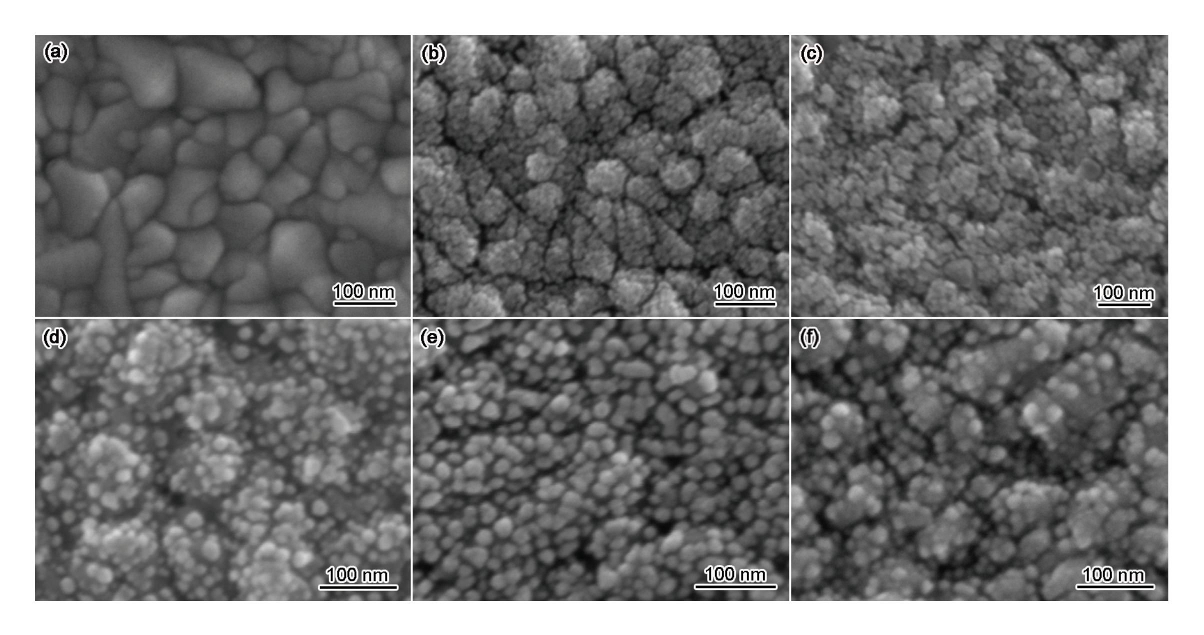


图2 FTO衬底和旋涂退火次数不同的Pt/FTO对电极的SEM像

Fig.2 SEM images of FTO glass (a) and Pt counter electrode on FTO glass for 1 time (b), 3 (c), 5 (d), 7 (e) and 9 (f) times spin coating/annealing, respectively

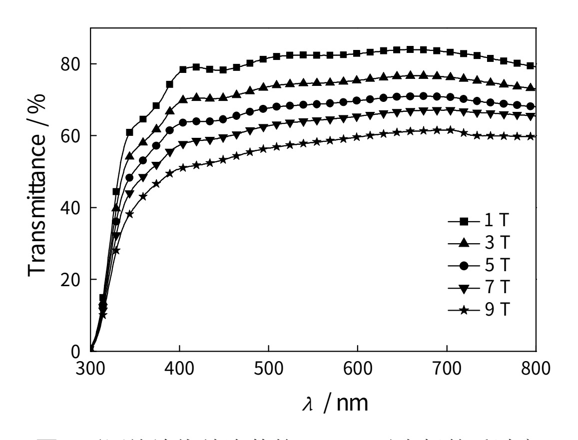


图3 不同旋涂烧结次数的Pt/FTO对电极的透过率

Fig.3 Light transmittance for different spin coating and annealing times

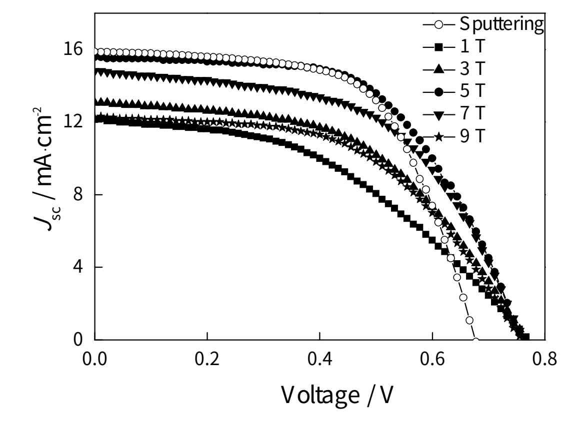


图4 不同旋涂烧结次数的Pt/FTO对电极组装DSSC的*J-V*曲线

Fig.4 *J-V* curves of DSSCs based on different Pt counter electrodes

粒随之增多, 膜厚增大。在染料敏化太阳能电池中, 若采用光从对电极面射入电池的方式工作(即背入射模式), 通常使用透光率较高的对电极来尽量减少光损失。用热分解法制备的Pt/FTO对电极具有较高的光透过率, 显然十分适用于只能采用背入射模式的太阳能电池[20]。

为了评估用热分解制备的Pt对电极在DSSC中的效果, 进一步采用阳极氧化法制备的TiO_2纳米管阵列作为光阳极, 与电解液、对电极组装成"三明治"结构的DSSC, 在正入射模式下对其光电性能进行测试。图4给出了不同对电极组装的DSSC光电性能的*J-V*曲线, 其相应的电池性能参数列于表1。

对于热分解制备的对电极组装的电池, 随着循环旋涂次数的增加电池的开路电压 V_{oc}变化不大, 而短路电流密度J_{sc}从1次旋涂的12.17 mA·cm^{-2}逐渐增加到5次旋涂的15.55 mA·cm^{-2}的最大值。进一步增加旋涂次数, 其短路电流密度逐渐下降到7次的14.88 mA·cm^{-2}和9次的12.34 mA·cm^{-2}。电池的填充因子(FF)和效率(η)也呈现相似的变化规律, 从1次旋涂的43.75%(FF)和4.10%(η)逐渐上升到5次的最大值57.52%(FF)和6.78% (η), 进一步上升旋涂次数, 其填充因子和效率也逐渐下降。循环次数较少时, 由上文的SEM结果可知, Pt颗粒不能完全覆盖FTO衬底, 因而光生电子不能在对电极处快速导出, 电池中载流子的复合会更严重, 从而导致电池的填充因子和短路电流密度较低, 效率也较低。随着旋涂循环次数的增加, Pt颗粒膜越来越完整, 能很快速将光生电子导出, 同时完整的Pt颗粒膜也阻止了电解液和染料直接与FTO接触, 抑制了载流子的复

表1 不同旋涂烧结次数的Pt/FTO对电极组装DSSC性能参数

Table1 Photovoltaic performance of DSSCs based on different Pt/FTO counter electrodes

	V_{OC}/V	J_{SC}/mA·cm^{-2}	FF/%	η/%
1T-DSSC	0.77	12.17	43.75	4.10
3T-DSSC	0.77	13.14	50.74	5.10
5T-DSSC	0.76	15.55	57.52	6.78
7T-DSSC	0.76	14.88	54.29	6.15
9T-DSSC	0.76	12.34	52.55	4.92
Sputtering-DSSC	0.68	15.85	61.63	6.62

合, 有助于增加对电极对氧化还原对I^-/I_3^-的催化还原能力。因此, 5次旋涂的样品其填充因子、短路电流密度以及效率都达到最大值。但是, 随着循环旋涂次数增加到7次以上, 对电极中一些有机杂质难以在退火过程中完全排出。Hauch等[21]研究发现, 对电极中的杂质会降低Pt对电极的催化活性, 阻碍外电路的电子在Pt电极与电解液之间的催化还原反应, 从而导致电池的填充因子、短路电流密度和效率都逐渐下降, 正如在用7次和9次旋涂的对电极组装电池中所观察到的。另一方面, 正照射条件下一定厚度的对电极使入射光在光阳极和染料中发生多次反射, 从而有利于提高入射光的利用率, 增大电池的光俘获, 促进光生电子的产生, 增加光生电子的注入效率[7](与短路电流密度正相关)和电池效率。但是过厚的Pt颗粒膜其颗粒与颗粒之间的界面变多, 使从对电极传送给电子受体I_3^-的传输路径变长, 增加了电子的复合几率, 这是造成短路电流密度先逐渐增加后逐渐下降的原因之一。

为了将用热分解制备的对电极与传统的磁控溅射Pt对电极进行比较, 使用同样的光阳极, 在优化磁控溅射参数后选取能获得最优效率的磁控溅射Pt对电极组装电池(对电极溅射时间30 s、膜厚125 nm, 对应的载Pt量约为268.14 μg/cm^2、颗粒度约80 nm), 其曲线和相应的光电响应参数也在图4和表1中给出。可以看出, 用热分解制备的对电极在最优化的条件下(5次旋涂退火), 其组装电池的效率(6.78%)稍高于磁控溅射Pt对电极组装的电池(6.62%)。与磁控溅射Pt对电极组装电池相比, 用热分解制备的Pt对电极组装电池的开路电压明显要高, 而填充因子则偏低。用热分解制备的对电极组装电池的开路电压偏高, 可能的原因有: 1)热分解制备的对电极颗粒更小, 颗粒越小与电解液中I^-/I_3^-的接触更充分, Pt对电极的催化活性更高, 有利于载流子在电池中的传导和收集, 也有助于电解液中的I_3^-的快速还原, 从而有助于提高开路电压; 2)用热分解制备的Pt对电极比磁控溅射的Pt对电极更薄, 载流子在传输过程中经过的路径更短, 有助于抑制载流子与染料和电解液的复合, 也有利于提高电池开路电压。用磁控溅射Pt对电极组装的DSSC其填充因子更高, 可能是因为溅射的薄膜平整度更好、膜更致密, 导致磁控溅射Pt对电极组装电池的填充因子更高; 此外, 用热分解制备的样品中有一些有机杂质, 可能也是影响电池填充因子的因素之一。总之, 根据用热分解制备的Pt对电极和常规的磁控溅射Pt对电极组装电池的效果, 5次旋涂的热分解对电极的效果优于传统的磁控溅射Pt对电极, 而且其耗Pt量更少, 而且制备工艺简单、能耗更少。

2.3 一步法制备Pt/FTO对电极及其结构与性能

根据以上的讨论, 用热分解$H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$水溶液的方法, 选取适当旋涂退火次数, 可以制备出载Pt量少、透光率高、具有高催化活性的Pt对电极, 其组装电池的效率优于传统的磁控溅射Pt对电极。在获取最佳电池效率条件下, 其载Pt量为142.85 μg/cm^2, 显著减少了对贵金属Pt的消耗。从进一步简化工艺条件的角度出发, 希望通过一步处理来制备具有类似效果的Pt对电极, 因此实验中将反应液中$H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$和乙基纤维素的浓度增大到原来的5倍; 同时, 为了减少旋涂过程中可能造成的浆料损失, 尽可能完全利用Pt原料, 使用移液枪直接将40 μL的氯铂酸反应液滴加在面积为4 cm^{2}的FTO上, 用牙签使其尽量均匀的覆盖FTO衬底并静置一定时间后, 放入450℃马沸炉中加热15 min, 用一步法制备Pt/FTO对电极。

图5a给出了Pt/FTO对电极的XRD谱, 除FTO衬底的峰位之外, 可以依次从图中观察到Pt的(111)、(200)和(220)衍射峰, 说明用一步法退火处理$H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$反应液可有效还原溶液中的Pt离子, 获得Pt对电极。图5b给出了Pt/FTO对电极的透光率, 依然达到72%, 略高于前面获得最佳效率的5次循环旋涂退火对电极, 表明一步法制备的Pt对电极

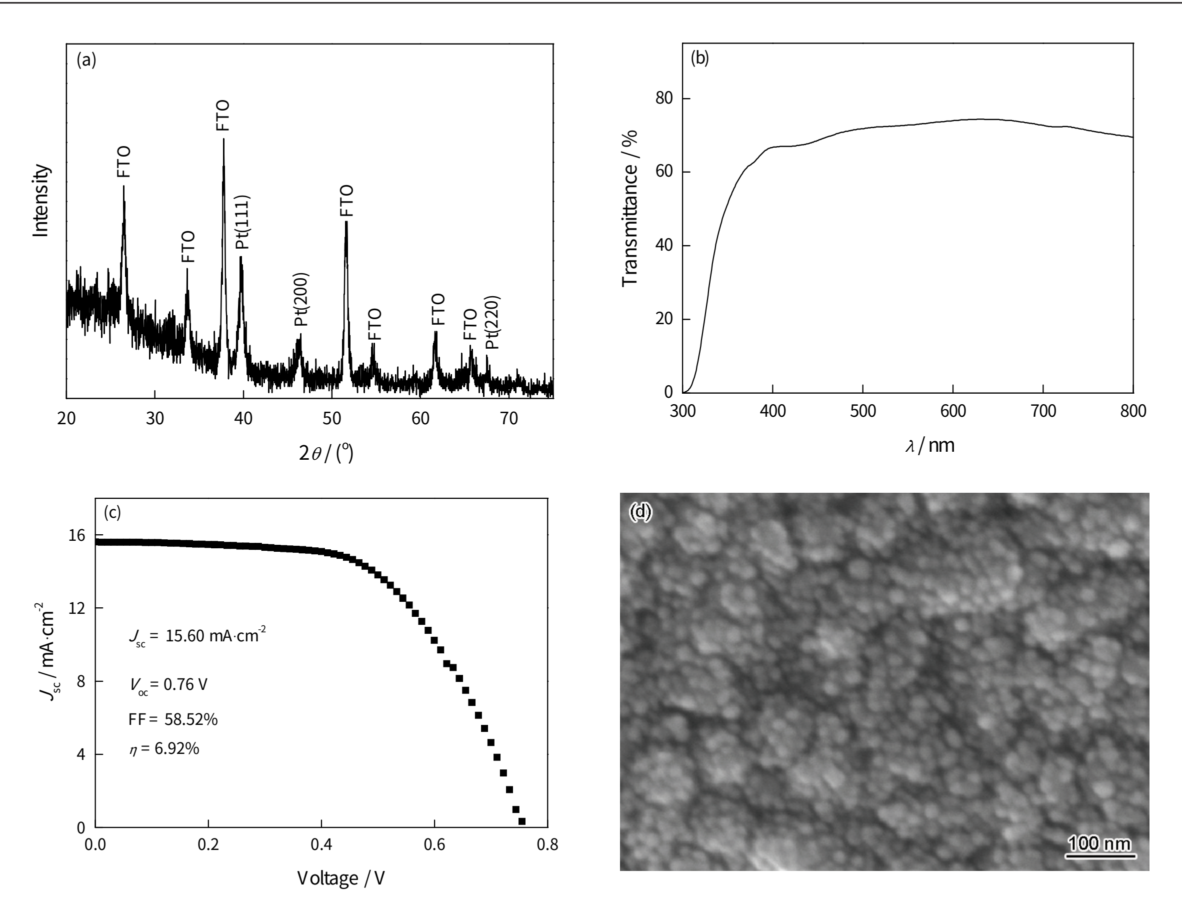


图5 用一步法制备的对电极的XRD谱、透过率、用以组装的电池J-V曲线及其表面SEM像

Fig.5 XRD spectrum (a), light transmittance (b), *J-V* curve of assembled DSSC (c) and planar view SEM image of Pt counter electrode prepared by one-step drop casting/annealing treatment

的厚度可能稍低于旋涂5次的对电极。使用高精度的实验天平称量处理前后FTO的质量差, 估算出采用一步法制成的Pt/FTO对电极单次载铂量约为124.28 μg/cm², 稍低于5次循环旋涂退火的对电极, 与光透率的预期结果一致。这可能是因为所滴涂的反应液中松油醇等的量比5次旋涂总量小, 滴涂到FTO衬底上进一步退火后有机物的残留比5次旋涂退火对电极的小, 导致测量的载Pt量低于5次旋涂退火的对电极。实际上, 如果忽略制备过程中溶液的损失, 并且认为FTO基片上$H_2PtCl_6·6H_2O$中的Pt完全被还原, 从所使用反应液的体积和反应液中$H_2PtCl_6·6H_2O$的浓度, 可大致估算出基片上Pt的含量为72.16 μg/cm², 约为FTO基片处理前后质量差的58%, 可见基片中依然含有许多残留的有机物或部分未还原的$PtCl_2$、$PtCl_4$等, 其对Pt的消耗仅为磁控溅射Pt对电极的27%。图5c给出了用此法制备的Pt对电极针对同样的氧化钛纳米管光阳极组装电池的*J-V*曲线, 其短路电流(J_{sc}=15.60 mA·cm^{-2}) 和开路电压(V_{oc}=0.76 V)基本与循环旋涂退火5次对电极组装DSSC相当。用一步法制备的Pt对电极组装电池的填充因子(FF=58.52%)稍高于5次循环旋涂退火的样品, 使用一步法对电极组装电池的效率(η=6.92%)也稍高于用前面5次循环旋涂退火的样品, 这可能是组装电池的个体差异导致的。图5d给出了一步法制备的Pt/FTO对电极的SEM像, 可见Pt的颗粒基本完全覆盖衬底, 大小较均匀, 直径约20 nm, 与前面5次旋涂的对电极一致。尽管退火中有机物的残留导致对电极中出现少量的团聚, 但是颗粒边界清晰, 因而用以组装的电池依然表现出较好的光电性能。

3 结　论

用热分解循环旋涂退火$H_2PtCl_6·6H_2O$水溶液的方法, 可制备载Pt量少、透光率高、具有高催化活性和组装DSSC能量转效率高的Pt对电极。在5次循环旋涂退火情况下, 其基于氧化钛纳米管阵列光阳极组装DSSC的效率达到6.78%, 高于用传统磁控溅射Pt对电极组装的DSSC(6.62%)。以处理前后基片的质量差作为载Pt量(实际对Pt的消耗远小于该值), 其载Pt量为142.85 μg/cm², 显著减少了对贵金属Pt的消耗。为了进一步简化工艺条件, 把反应液中$H_2PtCl_6·6H_2O$的浓度提高5倍, 用一步滴涂退火制备具有类似效果的Pt对电极, 得到了颗粒覆盖均

匀, 颗粒大小较一致的对电极, 其透光率达到72%, 载Pt量仅为传统磁控溅射对电极的27%, 而组装DSSC的光电转换性效率达到6.92%。采用滴涂退火 $H_2PtCl_6·6H_2O$ 溶液制备Pt对电极, 不仅极大地简化了工艺流程, 节约能耗; 同时减小了对电极制备过程中对贵金属Pt的消耗, 提高了组装电池的性能。

参 考 文 献

1 B. O'Regan, M. Grätzel, Principle of dye sensitized solar cell, Nature, **353**, 737(1991)

2 M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, Nature, **414**, 338(2001)

3 N. Papageorgiou, Counter-electrode function in nanocrystalline photoelectrochemical cell configurations, Coor. Chem. Rev., **248**, 1421 (2004)

4 W. J. Lee, E. Ramasamy, D. Y. Lee, J. S. Song, Performance variation of carbon counter electrode based dye-sensitized solar cell, Sol. Energy Mater & Sol. Cells, **92**, 814(2008)

5 M. X. Wu, X. Lin, A. Hagfeldtb, T. L. Ma, A novel catalyst of WO_2 nanorod for the counter electrode of dye-sensitized solar cells, Chem. Commun, **47**, 4535(2011)

6 Y. D. Wang, M. X. Wu, X. Lin, Z. C. Shi, A. Hagfeldt, T. L. Ma, Several highly efficient catalysts for Pt-free and FTO-free counter electrodes of dye-sensitized solar cells, J. Mater. Chem., **22**, 4009 (2012)

7 X. M. Fang, T. L. Ma, G. Q. Guan, M. Akiyama, T. Kida, E. Abe, Effect of the thickness of the Pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell, J. Electroanal Chem., **570**, 257(2004)

8 J. Y. Lin, Y. T. Lin, Electroless platinum counter electrodes with Pt-activated self-assembled monolayer on transparent conducting oxide, Surf. Coat. Tech, **206**, 4672(2012)

9 X. L. He, M. Liu, G.J.Yang, S. Q. Fan, C. J. Li, Correlation between microstructure and property of electroless deposited Pt counter electrodes on plastic substrate for dye-sensitized solar cells, Appl. Surf. Sci., **258**, 1377(2011)

10 D. C. Fu, P. P. Huang, U. Bach, Platinum coated counter electrodes for dye-sensitized solar cells fabricated by pulsed electrodeposition correlation of nanostructure, catalytic activity and optical properties, Electrochim. Acta, **77**, 121(2012)

11 Y. M. Xiao, J. H. Wu, C. X. Cheng, Y. Chen, G. T. Yue, J. M. Lin, M. L. Huang, L. Q. Fang, Z. Lan, Low temperature fabrication of high performance and transparent Pt counter electrodes for use in flexible dye-sensitized solar cells, Chin. Sci. Bull., **57**, 2329(2012)

12 Y. D. Wang, C. Y. Zhao, D. Qin, M. X. Wu, W. Liu, T. L. Ma, Transparent flexible Pt counter electrodes for high performance dye-sensitized solar cells, J. Mater. Chem., **22**, 22155(2012)

13 J. Zhang, S. Q. Li, H. Ding, Q. T. Li, B. Y. Wang, X. N. Wang, H. Wang , Transfer and assembly of large area TiO_2 nanotube arrays onto conductive glass for dye sensitized solar cells, J. Power Source, **247**, 807(2014)

14 J. Zhang, Q. T. Li, S. Q. Li, Y. Wang, C. Ye, P. Ruterana, H. Wang, An efficient photoanode consisting of TiO_2 nanoparticle-filled TiO_2 nanotube arrays for dye sensitized solar cells, J. Power Source, **268**, 941(2014)

15 A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, Modified scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD, World J. Nano Sci. Eng., **2**, 154(2012)

16 Saito Y, Kubo W, Kitamura T, Wada Y, Yanagida S, I^-/I_3^- redox reaction behavior on poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) counter electrode in dye-sensitized solar cells, J. Photochem Photobiol A: Chem., **164**, 153(2004)

17 S. Biallozor, A. Kupniewska, Study on poly(3, 4-ethylenedioxy thiophene) behaviour in the I^-/I_2 solution, Electrochem. Commun., **2**, 480(2000)

18 D. S. Zhang, T. Yoshida, K. Furuta, H. J. Minoura, Hydrothermal preparation of porous nanocrystalline TiO_2 electrodes for flexible solar cells, Photochem Photobiol A: Chem., **164,** 159(2004)

19 K. Imoto, K. Takahashi, T. Yamaguchi, T. Komura, J. Nakamura, K. Murata, High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **79**, 459(2003)

20 M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, C. A. Grimes, Unprecedented ultra-high hydrogen gas sensitivity in undoped titania nanotubes, Nanotechnol., **17**, 4285(2006)

21 A. Hauch, A. Georg, Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells, Electrochim. Acta, **46**, 3457(2001)

